

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-40677

(P2002-40677A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G	5/05	1 0 1	2 H 0 6 8
	5/06	3 1 3	2 H 0 6 9
		3 1 9	3 1 9
		3 7 1	3 7 1
	9/12		
		9/12	
		審査請求 有	請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-225177(P2000-225177)

(22) 出願日 平成12年7月26日 (2000.7.26)

(71) 出願人 000006150

京セラミタ株式会社

大阪府大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号

(72) 発明者 東 潤

大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号 京セラ

ミタ株式会社内

(72) 発明者 渡辺 征正

大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号 京セラ

ミタ株式会社内

(72) 発明者 迫 裕之

大阪市中央区玉造 1 丁目 2 番 28 号 京セラ

ミタ株式会社内

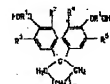
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿式現像方式の画像形成装置に使用される電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アイスンバーに浸漬させても感光体表面の外観変化がなく、電荷輸送剤のアイスンバーへの溶出が極めて少なく、耐アイスンバー性に優れた電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】 導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、前記バインダー樹脂が、ジオール成分として一般式 [1]、[2] または [3] で示されるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも 1 種を含有し、酸成分として一般式 [4] で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有した、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有し、且つ、アイスンバー系溶媒中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用されることを特徴とした。



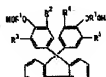
[2]



[3]



[4]



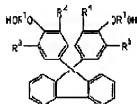
[1]

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、前記バインダー樹脂が、ジオール成分として一般式[1]、[2]または[3]で示されるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも1種を含有し、酸成分として一般式[4]で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有した、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有し、且つ、アインソパー系溶液中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用されることを特徴とした電子写真感光体。

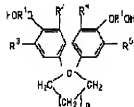
一般式[1]：

【化1】



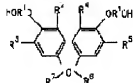
一般式[2]：

【化2】



一般式[3]：

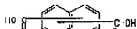
【化3】



(一般式[1]、一般式[2]、一般式[3]中、 $R^1$ は炭素数2～4のアルキレン基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は同一または異なって、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基またはアラールキル基を示す。一般式[2]中、 $n$ は2以上の整数である。また、一般式[3]中、 $R^6$ 及び $R^7$ は同一または異なって、炭素数1～10のアルキル基を示す。)

一般式[4]：

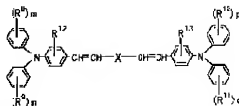
【化4】



【請求項2】前記電荷輸送剤が一般式[5]で示されるホール輸送剤を含有し、前記電荷輸送剤の固形分濃度が全固形分濃度の50wt%以下であることを特徴とする

一般式[5]：

【化5】



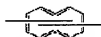
(一般式[5]中、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は同一または異なって、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラールキル基、またはハロゲン原子を示し、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 及び $q$ は同一または異なって0～3の整数を示す。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は同一または異なって、水素原子またはアルキル基を示す。また、 $-X-$ は

【化6】



または

【化7】



を示す。)

【請求項3】前記電荷発生剤が、フタロシアニン系顔料を含有することを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

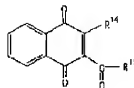
【請求項4】前記感光層が、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤としてホール輸送剤と電子輸送剤とを共に含有する単層型であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項5】前記電荷輸送剤中のホール輸送剤の総重量が、電子輸送剤の総重量と同等以下であることを特徴とする請求項4記載の単層型電子写真感光体。

【請求項6】前記電子輸送剤が、一般式[6]で示される化合物を含有することを特徴とする請求項4記載の単層型電子写真感光体。

一般式[6]：

【化8】



(一般式[6]中、 $R^{14}$ はハロゲン原子、置換基を有してもよい、アルキル基またはアリール基を示し、 $R^{15}$ は置換基を有してもよい、アルキル基またはアリール基、または基： $-O-R^{15a}$ を示す。 $R^{15a}$ は、置換基を有してもよい、アルキル基またはアリール基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

機、ファクシミリ、レーザービームプリンタ等の画像形成装置に用いられる電子写真感光体に関するものである。より詳細には、湿式現像方式を利用した画像形成装置に使用可能な有機感光体に関するものである。

#### 【0002】

従来の技術】カールソンプロセスを利用した電子写真現像方式は、乾式現像方式と湿式現像方式に大別される。乾式現像方式を用いた画像形成装置は、複写機、プリンタ等、現在広く一般的に使用されているが、湿式現像方式を用いた画像形成装置は、古くから開発されているにもかかわらず、特殊な分野でしか使用されていないのが現状である。

【0003】しかしながら、湿式現像方式を利用した画像形成装置は、一般に、アイソナーと呼ばれる炭化水素系溶媒中にトナーが分散されており、トナー粒径を $1\mu\text{m}$ 以下にまですることが可能であるため、得られる画像は非常に高画質となる。このため、近年の高画質が求められるフルカラープリンタの市場拡大にともない、再び脚光を浴びてきている。

【0004】湿式現像方式を利用した画像形成装置は、前述のようにアイソナーと呼ばれる溶媒を現像溶液として使用するため、感光体ドラムの全部または一部が、この溶媒中に浸漬される。このため、アイソナー中に感光体成分が溶出し、セレン、アモルファスシリコン等の無機感光体を使用されているのが一般的である。

【0005】一方、有機感光体は、従来の無機感光体に比べて製造が容易であり、コストが安く、電荷輸送剤、電荷発生剤、結着樹脂等の感光体材料の選択幅が多様で、機能設計の自由度が高いという利点を有することから、近年、広く用いられている。

【0006】有機感光体には、電荷輸送剤（ホール輸送剤、電子輸送剤）を電荷発生剤とともに同一の感光層中に分散させた単層型感光体と、電荷発生剤を含有する電荷発生層と電荷輸送剤を含有する電荷輸送層とを積層した積層型感光体とがある。

【0007】特に、構造が簡単で製造が容易であること、層を形成する際の皮膜欠陥を抑制できること、層間の界面が少なく、光学的特性を向上できること等により、単層型感光体が脚光を浴びている。

【0008】積層型感光体、単層型感光体は正負いずれの帯電型にも使用することができるが、層構成の順序、及び感光体構成材料の特性等の理由により、一般的に、積層型は負帯電、単層型は正帯電で使用するのが主流となっている。

【0009】このため、前記湿式現像方式を利用した画像形成装置に一般的に使用されているセレン、アモルファスシリコン等の無機感光体は、通常正帯電型であるため、従来使用されていた無機感光体を、コストの安い有機感光体に置き換える場合においては、単層型有機感光

#### 【00010】

【発明が解決しようとする課題】一般の有機感光体を、湿式現像方式を利用した画像形成装置に使用する場合、前述のように感光体ドラムの全部または一部が前記アイソナー中に浸漬されるため、感光体表面にヒビ割れ等の外観変化が発生し、電荷輸送剤（ホール輸送剤または電子輸送剤）等の低分子量物質がアイソナー中に溶出し、帯電が低下したり、感度が悪化するという現象が発生し、良好な画像が得られ難くなる。

【0011】そこで、有機感光体の表面にさらにシリコン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂でオーバーコート（表面保護層）を施した有機感光体を使用することにより耐アイソナー性が発現し、電荷輸送剤の溶出を防ぐことが提案されている。しかし、オーバーコートを施すことにより感度が著しく悪化し、また製造コストが高くなるという大きな問題が新たに生じる。

【0012】一方、オーバーコートを施さない方法としては、バインダー樹脂自体に電荷輸送能を付与（電荷輸送ポリマー）し、電荷輸送剤の含有率をゼロ、もしくは減少させることにより、耐アイソナー性を発現させることが提案されているが、電荷輸送ポリマーの分子設計は非常に困難で、電子写真感光体としての実用感度にはほど遠い。

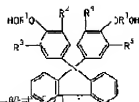
【0013】そこで、本発明の目的は、オーバーコートを施さないで、アイソナーに浸漬させても感光体表面の外観変化がなく、耐アイソナー性に優れ（電荷輸送剤のアイソナー中への溶出が極めて少ない）、かつ実用感度を有する電子写真感光体を提供することである。

#### 【0014】

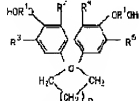
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、上記目的を達成するために、導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、前記バインダー樹脂が、ジオール成分として一般式〔1〕、〔2〕または〔3〕で示されるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも1種を含有し、酸成分として一般式〔4〕で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有し、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有した電子写真感光体が、アイソナー系溶媒中にトナー粒子が分散した現像溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用しても、耐アイソナー性が極めて良好で、含有している電荷輸送剤（ホール輸送剤または電子輸送剤）がアイソナー中に溶出し難く、良好な画像が得られる事実を見出した。

#### 【0015】一般式〔1〕：

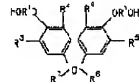
〔化9〕



【0016】一般式[1]  
【化10】



【0017】一般式[2]  
【化11】



(一般式[1]、一般式[2]、一般式[3]中、 $R^1$ は炭素数2~4のアルキル基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は同一または異なって、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。一般式[2]中、 $n$ は2以上の整数である。また、一般式[3]中、 $R^6$ 及び $R^7$ は同一または異なって、炭素数1~10のアルキル基を示す。)

【0018】一般式[4]  
【化12】



【発明の詳細な説明】

【00019】

【本発明の作用】本発明の電子写真感光体は、アインパー系溶媒を用いた湿式画像形成装置に使用され、導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、前記バインダー樹脂が、ジオール成分として一般式[1]、[2]または[3]で示されるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも1種を含有し、酸成分として一般式[4]で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有した、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有することを特徴とする。

【0020】本発明の電子写真感光体の耐アインパー性が向上する理由として、感光体ドラムの一部または全部が浸漬される、アインパー系溶媒は脂肪族炭化水素系の溶媒であり、極性が低いため、比較的極性の高い前記ポリエステル樹脂を含有するバインダー樹脂を使用することにより、感光体表面とアインパーとの相互作用が小さ

めと考えられる。

【0021】また、前記ポリエステル樹脂は、電荷輸送剤との相溶性が極めて良好であり、電荷輸送剤分子は、バインダー樹脂分子中において均一に分子分散しているため、バインダー樹脂分子との相互作用が強く、アインパー中に溶出し難く、耐アインパー性向上に寄与していると推測される。

【0022】

【発明の実施形態】本発明の電子写真感光体は、アインパー系溶媒を用いた湿式画像形成装置に使用され、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、前記バインダー樹脂が、ジオール成分として一般式[1]、[2]または[3]で示されるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも1種を含有し、酸成分として一般式[4]で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有した、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有する限り、任意の感光体であってよく、電荷発生剤と電荷輸送剤とを単一感光層中に含有する単層型感光体であってもよく、また、電荷発生層と電荷輸送層とを積層した積層型感光体であってもよい。

【0023】[バインダー樹脂]本発明の電子写真感光体を使用されるバインダー樹脂は、ジオール成分として一般式[1]、[2]または[3]で示されるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも1種を含有し、酸成分として一般式[4]で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有した、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有する。

【0024】また、本発明の電子写真感光体を使用されるバインダー樹脂は、少なくとも前記ポリエステル樹脂を含有すればよく、他に、従来から感光層に使用されている種々の樹脂を使用することができる。

【0025】例えば、ビスフェノールZ型、ビスフェノールC型、ビスフェノールF型、ビスフェノールA型等のポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂を始め、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、アイオノマー、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、エポキシアクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化型樹脂等の樹脂が使用可能である。

【0026】上記のバインダー樹脂は、単独または2種

【0027】本発明の電子写真感光体に使用されるバインダー樹脂の重量平均分子量は10,000~400,000、更には30,000~200,000が好ましい。

【0028】[電荷発生剤] 本発明の電子写真感光体に使用される電荷発生剤としては、例えば、無金属フタロシアニン(PcH<sub>2</sub>)、オキソチタニルフタロシアニン(PcTiO)等のフタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料、ビスアゾ顔料、ジオケトピロロピロール顔料、無金属ナフタロシアニン顔料、金属ナフタロシアニン顔料、スクアライン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、アズレニウム顔料、シアニン顔料、ピリリウム顔料、アサンスロン顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料といった有機光導電体や、セレン、セレン-テルル、セレン-ヒ素、硫化カドミウム、アモルファスシリコンといった無機光導電材料等の、従来公知の電荷発生剤が挙げられる。

【0029】上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、単独または2種以上をブレンドして使用できる。

【0030】上記例示の電荷発生剤のうち、特に半導体レーザー等の光源を使用したレーザービームプリンタやフラクシミリ等のデジタル光学系の画像形成装置には、700nm以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニン(PcH<sub>2</sub>)、オキソチタニルフタロシアニン(PcTiO)等のフタロシアニン系顔料が好適に使用される。なお、上記フタロシアニン系顔料の結晶型については特に限定されず、種々のものを使用できる。

【0031】単層型感光体の場合、電荷発生剤は全バインダー樹脂重量に対して0.1~50wt%、更には0.5~30wt%含有させることが好ましい。積層型感光体の場合、1~500wt%、更には10~300wt%含有させることが好ましい。

【0032】[電荷輸送剤] 本発明の電子写真感光体に使用される電荷輸送剤は、従来公知の電子輸送剤またはホール輸送剤を使用することができる。特に、単層型感光体の場合は、感光層中に電子輸送剤とホール輸送剤をブレンドして含有させることが好ましい。

【0033】本発明の電子写真感光体に使用可能な電子輸送剤としては、ジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体のほか、アントラキノン誘導体、マロニトリル誘導体、チオピラン誘導体、トリニトロチオキサントン誘導体、3,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレン誘導体、ジニトロアントラセン誘導体、ジニトロアクリジン誘導体、ニトロアントラキノン誘導体、ジニトロアントラキノン誘導体、テトラシアノエチレン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、ジニトロベン

トロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジプロモ無水マレイン酸等の、電子受容性を有する種々の化合物が挙げられる。

【0034】本発明において、電子輸送剤は1種のみを使用する他、2種以上をブレンドして使用してもよい。

【0035】本発明の電子写真感光体に使用可能なホール輸送剤としては、例えばN, N, N', N' -テトラフェニルベンジジン誘導体、N, N, N', N' -テトラフェニルナフチレンジアミン誘導体、N, N, N', N' -テトラフェニルフェナントリレンジアミン誘導体、2,5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物や、縮合多環式化合物が挙げられる。

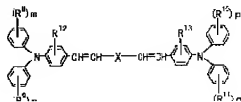
【0036】本発明において、ホール輸送剤は1種のみを使用する他、2種以上をブレンドして使用してもよい。

【0037】また、一般的に電荷輸送剤の含有量が多いほど、感光体の光感度は良好となるが、感光体表面近傍に存在する電荷輸送剤分子の割合も高くなるため、電荷輸送剤がアイソナー中へ溶出し易くなり、耐アイソナー性が低下する。反対に、電荷輸送剤の含有量が少ないほど、光感度は悪化するが、耐アイソナー性は向上する。このため、全電荷輸送剤の固形分濃度を全固形分濃度の50wt%以下にすることが好ましい。

【0038】特に、一般式[5]で示されるスチルベン系誘導体は、ホール輸送剤として、移動度が大きいため、比較的少ない含有量でも十分な光感度が発現する。すなわち、一般式[5]で示されるホール輸送剤を含有する電荷輸送剤の固形分濃度を全固形分濃度の50wt%以下にすることで、アイソナー中への溶出が極めて少なく、且つ、実使用上問題の無い光感度を有する感光体を得ることができる。

【0039】一般式[5]：

[化13]



(一般式〔5〕中、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は同一または異なって、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、またはハロゲン原子を示し、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 及び $q$ は同一または異なって0～3の整数を示す。 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は同一または異なって、水素原子またはアルキル基を示す。また、 $-X-$ は



または  
〔化15〕

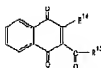


を示す。)

【0040】一方、単層型感光体の場合に限っては、ホール輸送剤の含有量は電子輸送剤の含有量の同等以下であることが好ましい。これは、ホール輸送剤と電子輸送剤は電荷輸送錯体(C Tコンプレックス)を形成する場合が多く、C Tコンプレックスはアイソパーに対して難溶であり、C Tコンプレックスを形成しない余剰なホール輸送剤はアイソパー中に溶出し易いためと考えられる。

【0041】特に、電子輸送剤として一般式〔6〕で示される化合物が好適に使用される。これは、一般式〔5〕で示されるホール輸送剤と一般式〔6〕で示される電子輸送剤とはC Tコンプレックスを形成し易い組み合わせであり、該C Tコンプレックスが前述のようにアイソパーに対して難溶であるためと推測される。

【0042】一般式〔6〕：  
〔化16〕



(一般式〔6〕中、 $R^{14}$ はハロゲン原子、置換基を有してもよい、アルキル基またはアリール基を示し、 $R^{15}$ は置換基を有してもよい、アルキル基またはアリール基、または基： $-O-R^{15a}$ を示す。 $R^{15a}$ は、置換基を有してもよい、アルキル基またはアリール基を示す。)

【0043】単層型感光体の場合、感光層膜厚は5～100  $\mu\text{m}$ 、更には10～50  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。積層型感光体の場合、電荷発生層の膜厚0.01～5  $\mu\text{m}$ 、更には0.1～3  $\mu\text{m}$ が好ましく、電荷輸送層の膜厚は2～100  $\mu\text{m}$ 、更には5～50  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0044】感光層には、前述の各成分のほかに、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、従来公知の種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、ラジカル補足剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワ

る。また、感光層の感度を向上させるために、例えば、テルフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。

【0045】支持体と感光層、または積層された層間には、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。

【0046】感光層が形成される支持体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えば、鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等があげられる。

【0047】支持体の形状は、使用する画像形成装置の構造に合わせて、シート状、ドラム状等のいずれであってもよく、支持体自体が導電性を有するか、あるいは支持体の表面が導電性を有していればよい。また、支持体は使用に際して十分な機械的強度を有するものが好ましい。

【0048】感光層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生剤、電荷輸送剤、バインダー樹脂等を適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシエーカー、超音波分散機等を用いて分散混合して分散液を調整し、これを公知の手段により塗布して乾燥させればよい。

【0049】感光分散液を製作するための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、 $n$ -ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は単独で、または2種以上混合して用いられる。

【0050】さらに、電荷発生剤、電荷輸送剤等の分散性、感光層表面の平滑性を良くするために、界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。

【0051】

【発明の実施形態】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明する。なお、以下の実施形態は本発明を具

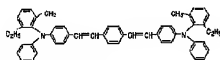
ものではない。

【0052】〔実施例1～19〕電荷発生剤としてX型無金属フタロシアニン(PcH<sub>2</sub>)5.5重量部、ホール輸送剤としてHTM-1～5から選択された1種(35～75重量部)、電子輸送剤としてETM-1～3から選択された1種(55重量部)、バインダー樹脂として重量平均分子量50,000のポリエステル樹脂(Resin-1～3)100重量部を、テトラヒドロフラン400重量部とともにボールミル中で24時間分散あるいは溶解させ、単層型感光用塗布液を作製した(全固形分濃度に対する電荷輸送剤固形分濃度:46.0～55.2wt%)。

【0053】〔比較例1～5〕バインダー樹脂として、重量平均分子量50,000のビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(Resin-4)を使用した以外は、実施例1～5と同様にして単層型感光用塗布液を作製した。

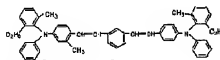
【0054】〔HTM-1〕

【化17】



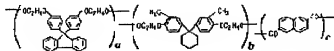
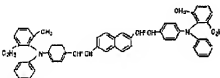
【0055】〔HTM-2〕

【化18】



【0056】〔HTM-3〕

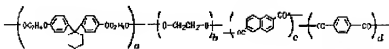
【化19】



a : b : c = 15 : 35 : 50

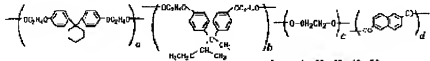
【0063】〔Resin-2〕

【化26】



【0064】〔Resin-3〕

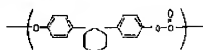
【化27】



a : b : c : d = 30 : 10 : 10 : 50

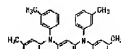
【0065】〔Resin-4〕

【化28】



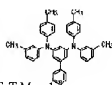
【0057】〔HTM-4〕

【化20】



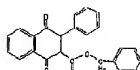
【0058】〔HTM-5〕

【化21】



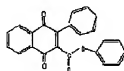
【0059】〔ETM-1〕

【化22】



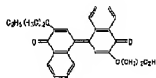
【0060】〔ETM-2〕

【化23】



【0061】〔ETM-3〕

【化24】



【0062】〔Resin-1〕

【化25】

下記の試験により耐アイソパー性を評価した。

【００６７】＜耐アイソパー試験＞実施例、比較例で得られた塗布液を使用して、アルミ蒸着シート上に膜厚 2.5 μm の単層型感光層を製作し（熱処理条件 125℃、3 分）、5 cm×5 cm の試験片を得た。次に、上記試験片を 100 g のアイソパー H 中に密閉系にて、暗所、50℃にて 1 週間浸漬させた。一方、ホール輸送剤及び電子輸送剤を所定濃度にてアイソパー H 中に強制溶解させ、UV 測定により、前記ホール輸送剤と電子輸送剤のピーク波長での、濃度－吸光度検量線を製作した。そして、試験片を浸漬したアイソパー H の UV 測定を行い、前記検量線を用いてホール輸送剤及び電子輸送剤のピーク波長での吸光度から、溶出量を算出した。溶出量が少ないほど感光体の耐アイソパー性は高い。

【0068】ホール輸送剤溶出量については $0.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 以下を可、電子輸送剤溶出量については

$3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下を可とした。特に、ホール輸送剤溶出量については  $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下、電子輸送剤溶出量については  $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下が好ましい。

【0069】感光体表面の外観変化は、上記試験片をアイソパー-Hに、50℃、暗所にて3週間浸漬させ、取り出した後、アイソパー-Hを自然乾燥させ、感光体表面を目視により観察した。

【0070】感光層表面に変化が無い場合を○、少しのヒビ割れが発生した場合を△、試験片の全面にヒビ割れが発生した場合を×とした。なお、外観変化は、過酷な浸漬試験により評価しているため、前記評価が△であっても実使用上の問題は無い。

【0071】表1に、上記評価試験結果を示した。

【0072】

【表1】

[illegible]

【0073】表1より、導電性基体上に、少なくとも電荷発生源と、電荷輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光層を備え、前記バインダー樹脂が、ジオール成分として一般式[1]、[2]または[3]で示されるジトロキシ化合物のうち少なくとも1種を含有し、酸成分として一般式[4]で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有した、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有した電荷写真感光体は、比較例に比べて、アイソナー中に浸漬させても、電荷輸送剤の溶出量が少なく、且つ外観上の変化も殆ど無かった。

【0074】特に、一般式〔5〕で示されるホール輸送剤と一般式〔6〕で示される電子輸送剤との組み合わせ（実施例1～3、6～8）において、アイソパー中への電荷輸送剤の溶出量が最小（ホール輸送剤溶出量 $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下、電子輸送剤溶出量 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下）となるように調整される。

った。

【0075】また、図1には、アイソパー中への電荷輸送剤溶出量と、全固形分濃度に対する全電荷輸送剤の固形分濃度との関係を示した(実施例1、16~19)。全電荷輸送剤の固形分濃度が50wt%を超えると、アイソパー中への電荷輸送剤溶出量が増加した。

【0076】以上の結果より、バインダー樹脂の種類、電荷輸送剤（ホール輸送剤、電子輸送剤）の種類、電荷輸送剤の含有量が、感光体の耐アイソパ性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなったが、最も影響が大きいパラメータは、請求項1記載のバインダー樹脂の種類であった。

【0077】

【発明の効果】導電性基体上に、少なくとも電荷発生剤と、電荷輸送剤を含有するバインダー樹脂からなる感光



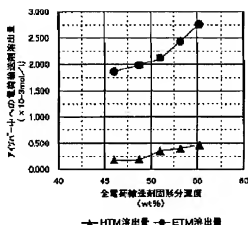
一般式〔1〕、〔2〕または〔3〕で示されるジヒドロキシ化合物のうち少なくとも1種を含有し、酸成分として一般式〔4〕で示されるナフタレンジカルボン酸を少なくとも含有した、実質的に線状の重合体であるポリエステル樹脂を含有した電子写真感光体が、電荷輸送剤の溶出量が極めて少なく、且つ外観上の変化も無く、アイソパー系溶媒の現像溶液を用いた湿式現像方式の画像形成装置に使用することが可能である。

【0078】

【図面の簡単な説明】

【図1】アイソパー中への電荷輸送剤溶出量と、全固形分濃度に対する全電荷輸送剤の固形分濃度との関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 恭一  
大阪府中央区玉造1丁目2番28号 京セラ  
ミタ株式会社内  
(72)発明者 内田 真紀  
大阪府中央区玉造1丁目2番28号 京セラ  
ミタ株式会社内

(72)発明者 浦野 彰良  
大阪府中央区玉造1丁目2番28号 京セラ  
ミタ株式会社内  
Fターム(参考) 2H068 AA13 AA19 AA20 AA21 AA31  
AA34 AA35 BA13 BA14 BA38  
BA63 BB23 BB27 FC08  
2H069 BA01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-040677

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

---

(51)Int.Cl. G03G 5/05

G03G 5/06

G03G 9/12

---

(21)Application number : 2000-225177 (71)Applicant : KYOCERA MITA  
CORP

(22)Date of filing : 26.07.2000 (72)Inventor : AZUMA JUN

WATANABE MASATADA

SAKO HIROYUKI

NAKAMURA KYOICHI

UCHIDA MASANORI

URANO AKIYOSHI

---

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USED FOR DEVICE  
FOR IMAGE FORMATION BY WET DEVELOPMENT METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor, having superior resistance against Isopar (R), such that when the photoreceptor is immersed in Isopar, the appearance of the photoreceptor surface does not change and elution of the charge transfer agent in the Isopar is very small.

SOLUTION: The photoreceptor has a photosensitive layer, consisting of a binder resin containing a charge generating agent and a charge transfer agent on a conductive substrate. The binder resin contains polyester resin which is substantially a linear polymer, containing at least one kind of dihydroxy

compound expressed by general formula [1], [2] or [3] as a diol component and containing at least naphthalene dicarboxylic expressed by general formula [4] as an acid component. The photoreceptor is used for a device for image formation by wet development method using a developer solution containing toner particles dispersed in Isopar solvent.

---

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 02.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

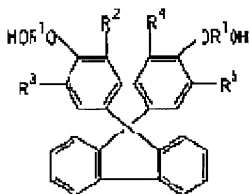
**CLAIMS**

---

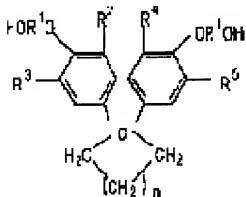
[Claim(s)]

[Claim 1] On a conductive base, it has the sensitization layer which consists of binder resin which contains a charge generating agent and a charge transportation agent at least. Said binder resin contains at least one sort in the dihydroxy compound shown by the general formula [1], [2], or [3] as a diol component. Contained at least the naphthalene dicarboxylic acid shown by the general formula [4] as an acid component. The electrophotography photoconductor characterized by being used for the image formation equipment of a wet-developing method using the development solution which contained the polyester resin which is a linear polymer substantially, and the toner particle distributed in the Isopar system solvent.

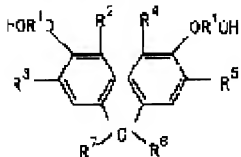
General formula [1]: [Formula 1]



General formula [2]: [Formula 2]



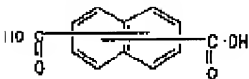
General formula [3]: [Formula 3]



the inside of a general formula [1], a general formula [2], and a general formula

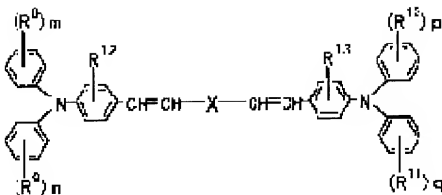
[3] and R1 are the alkylene group of carbon numbers 2-4, and R2, R3, R4, and R5 are the same -- or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, or an aralkyl radical is shown. n is two or more integers among a general formula [2]. moreover, the inside of a general formula [3], and R6 and R7 are the same -- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-10 is shown.

General formula [4]: [Formula 4]



[Claim 2] The electrophotography photo conductor according to claim 1 which contains the hole transportation agent said charge transportation agent is indicated to be by the general formula [5], and is characterized by the solid content concentration of said charge transportation agent being less than [ of total-solids concentration / 50wt% ].

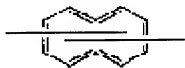
General formula [5]: [Formula 5]



the inside of a general formula [5], and  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  and  $\text{R}_{11}$  are the same -- or it differs, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aralkyl radical, or a halogen atom is shown, and  $m$ ,  $n$ ,  $p$ , and  $q$  are the same -- or it differs and the integer of 0-3 is shown.  $\text{R}_{12}$  and  $\text{R}_{13}$  are the same -- or it differs and a hydrogen atom or an alkyl group is shown. Moreover,  $-\text{X}-$  is [Formula 6].



Or [Formula 7]



\*\*\*\*\*

[Claim 3] The electrophotography photo conductor according to claim 1 with which said charge generating agent is characterized by containing



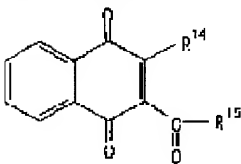
phthalocyanine pigment.

[Claim 4] The electrophotography photo conductor according to claim 1 characterized by said sensitization layer being the monolayer mold which contains both a hole transportation agent and an electronic transportation agent as a charge generating agent and a charge transportation agent at least.

[Claim 5] The monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 4 with which AUW of the hole transportation agent in said charge transportation agent is characterized by being the AUW of an electronic transportation agent, and below equivalent.

[Claim 6] The monolayer mold electrophotography photo conductor according to claim 4 characterized by said electronic transportation agent containing the compound shown by the general formula [6].

General formula [6]: [Formula 8]



(R14 shows the alkyl group or aryl group which may have a halogen atom and a substituent among a general formula [6], and R15 shows alkyl group or aryl

group, or radical:-O-R15a.) [ which may have a substituent ] R15a shows the alkyl group or aryl group which may have a substituent.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrophotography photo conductor used for image formation equipments, such as an electrophotography type copying machine, facsimile, and a laser beam printer. It is related with an organic photo conductor usable to the image formation equipment which used the wet-developing method for the detail more.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electrophotography development method using the Carlsson process is divided roughly into a dry-developing method and a wet-developing method. the image formation equipment using a dry-developing method -- current [, such as a copying machine and a printer, ] -- although generally used widely, in spite of developing the image formation equipment using a wet-developing method for many years, the present condition is used

only in the special field.

[0003] However, the image with which the image formation equipment using a wet-developing method is obtained since it is possible for the toner to be distributed in the hydrocarbon system solvent generally called Isopar, and to set toner particle size to 1 micrometer or less serves as high definition very much. For this reason, it is again brought into the limelight with commercial-scene expansion of the full color printer by which high definition in recent years is called for.

[0004] Since the solvent called Isopar as mentioned above is used for the image formation equipment using a wet-developing method as a development solution, it is immersed into this solvent in all or some of photo conductor drum. For this reason, it is common that inorganic photo conductors with which a photo conductor component is not eluted, such as a selenium and an amorphous silicon, are used into Isopar.

[0005] On the other hand, an organic photo conductor is easy to manufacture compared with the conventional inorganic photo conductor, its cost is cheap, and its alternative of photo conductor ingredients, such as a charge transportation agent, a charge generating agent, and binding resin, is various, and it is widely used from having the advantage that the degree of freedom of a functional design is high in recent years.

[0006] There is a laminating mold photo conductor which carried out the laminating of the monolayer mold photo conductor which distributed the charge transportation agent (a hole transportation agent, electronic transportation agent) in the same sensitization layer with the charge generating agent, and the charge generating layer containing a charge generating agent and the charge transportation layer containing a charge transportation agent among the organic photo conductors.

[0007] Especially, there are few interfaces between that the coat defect at the time of forming that structure is easy and manufacture is easy and a layer can be controlled and a layer, and the monolayer mold photo conductor is in the limelight by the ability improving an optical property etc.

[0008] a laminating mold photo conductor and a monolayer mold photo conductor -- positive/negative -- although it can be used for any electrification mold, it is in use that a laminating mold generally uses negative electrification and a monolayer mold by forward electrification for the reasons of the sequence of lamination, the property of a photo conductor component, etc.

[0009] For this reason, since a monolayer mold organic photo conductor is the same forward electrification mold when transposing the inorganic photo conductor currently used conventionally to the cheap organic photo conductor of cost, since it is usually a forward electrification mold, inorganic photo conductors

currently generally used to the image formation equipment using said wet-developing method, such as a selenium and an amorphous silicon, become advantageous.

[00010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since it is immersed into said Isopar in all or some of photo conductor drum as mentioned above when using a common organic photo conductor for the image formation equipment using a wet-developing method, Appearance change of a cracking crack etc. occurs on a photo conductor front face, low-molecular-weight matter, such as a charge transportation agent (a hole transportation agent or electronic transportation agent), is eluted in Isopar, the phenomenon in which electrification falls or sensibility gets worse occurs, and a good image becomes is hard to be obtained.

[0011] Then, by using the organic photo conductor which gave the overcoat (surface protective layer) with thermosetting resin, such as silicon resin, melamine resin, and an epoxy resin, further for the front face of an organic photo conductor, the Isopar-proof nature is discovered and preventing the elution of a charge transportation agent is proposed. However, by giving an overcoat, sensibility gets worse remarkably and the big problem that a manufacturing cost becomes high newly arises.

[0012] Charge transportation ability is given to binder resin itself as an approach

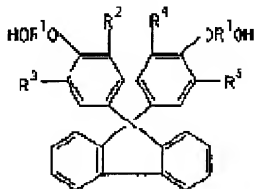
of on the other hand not giving an overcoat (charge transportation polymer), and although making the Isopar-proof nature discover zero or by making it decrease is proposed in the content of a charge transportation agent, the molecular design of a charge transportation polymer is very difficult, and far from the practical speed as an electrophotography photo conductor.

[0013] Then, the purpose of this invention is offering the electrophotography photo conductor which there is no appearance change on the front face of a photo conductor even if it makes Isopar immersed without giving an overcoat, and is excellent in the Isopar-proof nature (there is very little elution to the inside of Isopar of a charge transportation agent), and has practical speed.

[0014]

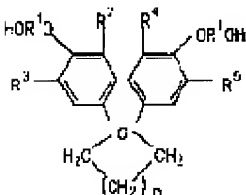
[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose wholeheartedly as a result of research, at least on a conductive base A charge generating agent, It has the sensitization layer which consists of binder resin containing a charge transportation agent. Said binder resin At least one sort in the dihydroxy compound shown by the general formula [1], [2], or [3] as a diol component is contained. Contained at least the naphthalene dicarboxylic acid shown by the general formula [4] as an acid component. Even if the electrophotography photo conductor containing the polyester resin which is a linear polymer substantially uses it for the image

formation equipment of a wet-developing method using the development solution which the toner particle distributed in the Isopar system solvent, the Isopar-proof nature is very good. The contained charge transportation agent (a hole transportation agent or electronic transportation agent) could not be easily eluted in Isopar, and the fact that a good image was obtained was found out.

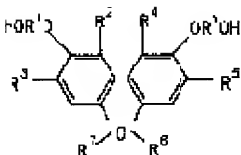


[0015] General formula [1]: [Formula 9]

[0016] General formula [2]: [Formula 10]

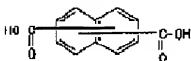


[0017] General formula [3]: [Formula 11]



the inside of a general formula [1], a general formula [2], and a general formula [3] and R1 are the alkylene group of carbon numbers 2-4, and R2, R3, R4, and R5 are the same -- or it differs and a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, an aryl group, or an aralkyl radical is shown. n is two or more integers among a general formula [2]. moreover, the inside of a general formula [3], and R6 and R7 are the same -- or it differs and the alkyl group of carbon numbers 1-10 is shown.

[0018] General formula [4]: [Formula 12]



[Detailed description]

[00019]

[An operation of this invention] The electrophotography photo conductor of this invention is used for the wet image formation equipment which used the Isopar system solvent. At least on a conductive base A charge generating agent, It has



the sensitization layer which consists of binder resin containing a charge transportation agent. Said binder resin At least one sort in the dihydroxy compound shown by the general formula [1], [2], or [3] as a diol component is contained. It is characterized by containing the polyester resin which contained at least the naphthalene dicarboxylic acid shown by the general formula [4] as an acid component and which is a linear polymer substantially.

[0020] As a reason whose Isopar-proof nature of the electrophotography photo conductor of this invention improves, since the polarity is low, when the Isopar system solvent immersed in some or all of a photo conductor drum is a solvent of an aliphatic hydrocarbon system, and it uses the binder resin which contains said polar high polyester resin comparatively, the interaction of a photo conductor front face and Isopar becomes small, and it thinks because a charge transportation agent stops being eluted in Isopar easily.

[0021] Moreover, said polyester resin has very good compatibility with a charge transportation agent, since molecular dispersion of the charge transportation agent molecule is carried out to homogeneity into the binder pitch child, an interaction with a binder pitch child is strong, and cannot be easily eluted in Isopar, and it is surmised that it has contributed on the Isopar-proof disposition.

[0022]

[Embodiment of the Invention] The electrophotography photo conductor of this

invention is used for the wet image formation equipment which used the Isopar system solvent. At least A charge generating agent, It has the sensitization layer which consists of binder resin containing a charge transportation agent. Said binder resin At least one sort in the dihydroxy compound shown by the general formula [1], [2], or [3] as a diol component is contained. Contained at least the naphthalene dicarboxylic acid shown by the general formula [4] as an acid component. As long as the polyester resin which is a linear polymer substantially is contained, you may be the photo conductor of arbitration, and may be the monolayer mold photo conductor which contains a charge generating agent and a charge transportation agent in a single sensitization layer, and may be the laminating mold photo conductor which carried out the laminating of a charge generating layer and the charge transportation layer.

[0023] The binder resin used for the electrophotography photo conductor of [binder resin] this invention contains the polyester resin which contained at least one sort in the dihydroxy compound shown by the general formula [1], [2], or [3] as a diol component, and contained at least the naphthalene dicarboxylic acid shown by the general formula [4] as an acid component and which is a linear polymer substantially.

[0024] Moreover, the binder resin used for the electrophotography photo conductor of this invention can use for others the various resin currently used for

the sensitization layer from the former that what is necessary is just to contain said polyester resin at least.

[0025] For example, a bisphenol Z mold, a bisphenol ZC mold, a bisphenol C mold, Polycarbonate resin, such as the bisphenol A mold, and polyarylate resin are begun. A styrene-butadiene copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-maleic-acid copolymer, an acrylic copolymer, a styrene-acrylic-acid copolymer, Polyethylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, chlorinated polyethylene, A polyvinyl chloride, polypropylene, an ionomer, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, Alkyd resin, a polyamide, polyurethane, polysulfone, diallyl phthalate resin, Thermoplastics, such as ketone resin, polyvinyl butyral resin, and polyether resin, Resin, such as photo-curing mold resin, such as silicone resin, an epoxy resin, phenol resin, a urea-resin, melamine resin, other thermosetting resin of cross-linking, epoxy acrylate, and urethane-acrylate, is usable.

[0026] Independent or two sorts or more can be used for the above-mentioned binder resin, blending or copolymerizing.

[0027] As for the weight average molecular weight of the binder resin used for the electrophotography photo conductor of this invention, 10,000-400,000, and also 30,000-200,000 are desirable.

[0028] As a charge generating agent used for the electrophotography photo

conductor of [charge generating agent] this invention For example, phthalocyanine pigment, such as a non-metal phthalocyanine (PCH<sub>2</sub>) and oxo-titanylphthalocyanine (PcTiO), A perylene system pigment, a bis-azo pigment, a JIOKETO pyrrolo pyrrole pigment, a non-metal naphthalocyanine pigment, A metal naphthalocyanine pigment, a SUKUA line pigment, a tris azo pigment, an indigo pigment, An AZURENIUMU pigment, a cyanine pigment, a pyrylium pigment, an anthanthrone pigment, A triphenylmethane color system pigment, the Indanthrene pigment, a toluidine system pigment, a pyrazoline system pigment, Conventionally well-known charge generating agents, such as an organic photo conductor called the Quinacridone system pigment and inorganic photoconduction ingredients, such as a selenium and selenium-tellurium, a selenium-arsenic, a cadmium sulfide, and an amorphous silicon, are mentioned.

[0029] The charge generating agent of the above-mentioned instantiation can blend and use independent or two sorts or more so that it may have absorption wavelength to a desired field.

[0030] Since the photo conductor which has sensibility is needed for a wavelength field 700nm or more, phtalo SHININ system pigments, such as a non-metal phthalocyanine (PCH<sub>2</sub>) and oxo-titanylphthalocyanine (PcTiO), are suitably used for the image formation equipment of digital optical system, such

as a laser beam printer and facsimile, which used especially the light sources, such as semiconductor laser, among the charge generating agents of the above-mentioned instantiation. In addition, it is not limited especially about the crystal mold of the above-mentioned phthalocyanine pigment, but various things can be used.

[0031] the case of a monolayer mold photo conductor -- a charge generating agent -- total binder resin weight -- receiving -- 0.1 - 50wt%, and further 0.5 - 30wt % -- it is desirable to make it contain. the case of a laminating mold photo conductor -- 1 - 500wt%, and further 10 - 300wt % -- it is desirable to make it contain.

[0032] The charge transportation agent used for the electrophotography photo conductor of [charge transportation agent] this invention can use a well-known electronic transportation agent or a hole transportation agent conventionally. Especially in the case of a monolayer mold photo conductor, it is desirable to make an electronic transportation agent and a hole transportation agent blend and contain in a sensitization layer.

[0033] As an usable electronic transportation agent, to the electrophotography photo conductor of this invention An anthraquinone derivative besides a diphenquinone derivative and a benzoquinone derivative, A MARONO nitril derivative, a thiopyran derivative, a trinitro thioxan ton derivative, 3, 4, 5, and

7-tetra-nitroglycerine-9-full -- me -- non -- a derivative and a dinitro anthracene derivative -- A dinitro acridine derivative, a nitro ANTOARA quinone derivative, a dinitro anthraquinone derivative, Tetracyanoethylene, 2 and 4, a 8-trinitro thioxan ton, a dinitrobenzene, The various compounds which have electronic receptiveness, such as a dinitro anthracene, a dinitro acridine, nitro anthraquinone, dinitro anthraquinone, a succinic anhydride, a maleic anhydride, and a dibromo maleic anhydride, are mentioned.

[0034] In this invention, an electronic transportation agent uses only one sort, and also may blend and use two or more sorts.

[0035] As an usable hole transportation agent, to the electrophotography photo conductor of this invention For example, N, N, N', an N'- tetra-phenyl benzidine derivative, N and N, N', N'-tetra-phenyl phenylenediamine derivative, N, N, N', an N'- tetra-phenyl naphthylene diamine derivative, N and N, N', N'-tetra-phenyl phenan tolylenediamine derivative, 2, 5-Jl (4-methylamino phenyl) - Oxadiazole system compounds, such as 1, 3, and 4-oxadiazole, Styryl system compounds, such as 9-(4-diethylaminostyryl) anthracene, Carbazole system compounds, such as a polyvinyl carbazole, an organic polysilane compound, Pyrazoline system compounds, such as 1-phenyl-3-(p-dimethylaminophenyl) pyrazoline, A hydrazone system compound, the Indore system compound, an oxazole system compound, Nitrogen ring type compounds, such as an isoxazole system

compound, a thiazole system compound, a thiadiazole system compound, an imidazole system compound, a pyrazole system compound, and a triazole compound, and a condensed multi-ring type compound are mentioned.

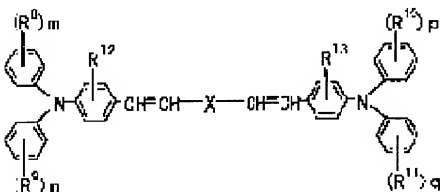
[0036] In this invention, a hole transportation agent uses only one sort, and also may blend and use two or more sorts.

[0037] Moreover, since the rate of the charge transportation agent molecule which exists near the photo conductor front face also becomes high although it becomes good [ the photosensitivity of a photo conductor ] so that there are generally many contents of a charge transportation agent, a charge transportation agent becomes easy to be eluted into Isopar, and the Isopar-proof nature falls. Although photosensitivity gets worse on the contrary so that there are few contents of a charge transportation agent, the Isopar-proof nature improves. For this reason, it is desirable to make solid content concentration of all charge transportation agents into less than [ of total-solids concentration / 50wt% ].

[0038] As a hole transportation agent, since mobility is large, photosensitivity sufficient also with a comparatively small content discovers especially the stilbene system derivative shown by the general formula [5]. That is, by making into less than [ of total-solids concentration / 50wt% ] solid content concentration of the charge transportation agent containing the hole transportation agent

shown by the general formula [5], there is very little elution to the inside of Isopar, and the photo conductor which has photosensitivity without a real use top problem can obtain.

[0039] General formula [5]: [Formula 13]



the inside of a general formula [5], and R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> and R<sup>11</sup> are the same -- or it differs, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aralkyl radical, or a halogen atom is shown, and m, n, p, and q are the same -- or it differs and the integer of 0-3 is shown. R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> are the same -- or it differs and a hydrogen atom or an alkyl group is shown. Moreover, -X- is [Formula 14].



Or [Formula 15]



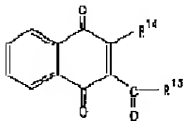


\*\*\*\*\*

[0040] On the other hand, if it restricts in the case of a monolayer mold photo conductor, as for the content of a hole transportation agent, it is desirable that it is below equivalent [ of the content of an electronic transportation agent ]. As for this, a hole transportation agent and an electronic transportation agent form a charge transportation complex (CT complex) in many cases, CT complex is refractory to Isopar and the surplus hole transportation agent which does not form CT complex is considered because it is easy to be eluted in Isopar.

[0041] The compound especially shown by the general formula [6] as an electronic transportation agent is used suitably. This is a combination in which the electronic transportation agent shown by the hole transportation agent shown by the general formula [5] and the general formula [6] tends to form CT complex, and this CT complex is guessed because it is refractory to Isopar as mentioned above.

[0042] General formula [6]: [Formula 16]



(R<sup>14</sup> shows the alkyl group or aryl group which may have a halogen atom and a

substituent among a general formula [6], and R15 shows alkyl group or aryl group, or radical: -O-R15a.) [ which may have a substituent ] R15a shows the alkyl group or aryl group which may have a substituent.

[0043] In the case of a monolayer mold photo conductor, sensitization layer membrane thickness has 5-100 micrometers and desirable about further 10-50 micrometers. In the case of a laminating mold photo conductor, 0.01-5 micrometers of thickness of a charge generating layer and further 0.1-3 micrometers are desirable, and the thickness of a charge transportation layer has 2-100 micrometers and desirable about further 5-50 micrometers.

[0044] Degradation inhibitors, such as well-known various additives, for example, an anti-oxidant, a radical supplement agent, a singlet quencher, and an ultraviolet ray absorbent, a softener, a plasticizer, a surface treatment agent, an extending agent, a thickener, a distributed stabilizer, a wax, an acceptor, a donor, etc. can be conventionally blended with a sensitization layer in the range which does not have a bad influence on the electrophotographic properties other than each above-mentioned component. Moreover, in order to raise the sensibility of a sensitization layer, well-known sensitizers, such as a terphenyl, halo naphthoquinones, and an acenaphthylene, may be used together with a charge generating agent.

[0045] Between the base material, the sensitization layer, or the layer by which

the laminating was carried out, the barrier layer may be formed in the range which does not check the property of a photo conductor.

[0046] The glass covered with the plastic material which could use the various ingredients which have conductivity as a base material with which a sensitization layer is formed, for example, metal simple substances, such as iron, aluminum, copper, tin, platinum, silver, vanadium, molybdenum, chromium, cadmium, titanium, nickel, palladium, an indium, stainless steel, and brass, and the above-mentioned metal vapor-deposited or laminated, an aluminium iodide, the tin oxide, indium oxide, etc. is raised.

[0047] According to the structure of the image formation equipment which uses the configuration of a base material, you may be any, such as the shape of the shape of a sheet, and a drum, and the base material itself has conductivity, or the front face of a base material should just have conductivity. Moreover, as for a base material, what has sufficient mechanical strength on the occasion of use is desirable.

[0048] What is necessary is to carry out distributed mixing of the charge generating agent of said instantiation, a charge transportation agent, the binder resin, etc. with a suitable solvent using a well-known approach, for example, a roll mill, a ball mill, attritor, a paint shaker, an ultrasonic disperser, etc., to adjust dispersion liquid, to apply this with a well-known means and just to dry it, in

forming by the approach of spreading of a sensitization layer.

[0049] As a solvent for producing the above-mentioned dispersion liquid, various organic solvents are usable. For example, alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, Aliphatic series system hydrocarbons, such as n-hexane, an octane, and a cyclohexane, benzene, Aromatic series system hydrocarbons, such as toluene and a xylene, dichloromethane, a dichloroethane, Halogenated hydrocarbon, such as chloroform, a carbon tetrachloride, and a chlorobenzene, Wood ether, diethylether, a tetrahydrofuran, ethylene glycol wood ether, Ester, such as ketones, such as ether, such as diethylene-glycol wood ether, an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, ethyl acetate, and methyl acetate, dimethyl formaldehyde, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc. are raised. These solvents are independent, or two or more sorts are mixed and they are used.

[0050] Furthermore, in order to improve dispersibility, such as a charge generating agent and a charge transportation agent, and smooth nature of a sensitization layer front face, a surface active agent, a leveling agent, etc. may be used.

[0051]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained. In addition, the following

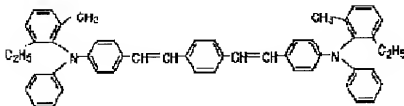
operation gestalten are examples which materialized this invention, and do not limit the technical range of this invention.

[0052] As a [examples 1-19] charge generating agent, the X type non-metal phthalocyanine (PcH<sub>2</sub>) 5.5 weight section, One sort chosen from HTM-1--5 as a hole transportation agent (35 - 75 weight section), One sort chosen from ETM-1--3 as an electronic transportation agent (55 weight sections), As binder resin, the polyester resin (Resin-1--3) 100 weight section of weight average molecular weight 50,000 It was made to distribute or dissolve in a ball mill with the tetrahydrofuran 400 weight section for 24 hours, and the coating liquid for monolayer mold sensitization layers was produced (charge transportation agent solid-content concentration to total-solids concentration: 46.0 - 55.2wt%).

[0053] As [examples 1-5 of comparison] binder resin, the coating liquid for monolayer mold photo conductors was produced like examples 1-5 except having used the bisphenol Z mold polycarbonate resin (Resin-4) of weight average molecular weight 50,000.

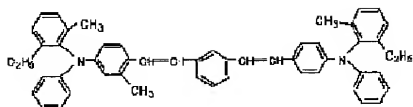
[0054] [HTM-1]

[Formula 17]



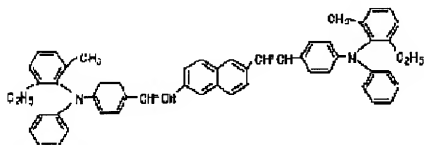
[0055] [HTM-2]

[Formula 18]



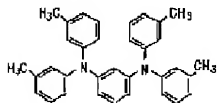
[0056] [HTM-3]

[Formula 19]



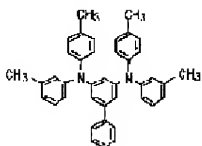
[0057] [HTM-4]

[Formula 20]



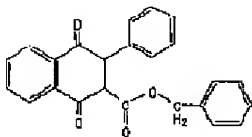
[0058] [HTM-5]

[Formula 21]



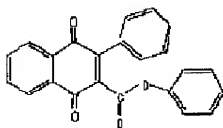
[0059] [ETM-1]

[Formula 22]



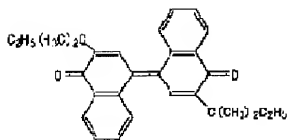
[0060] [ETM-2]

[Formula 23]



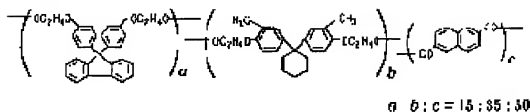
[0061] [ETM-3]

[Formula 24]



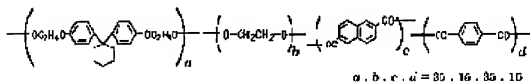
[0062] [Resin-1]

[Formula 25]



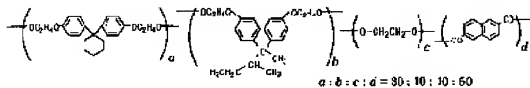
[0063] [Resin-2]

[Formula 26]



[0064] [Resin-3]

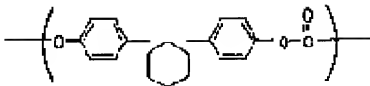
[Formula 27]





[0065] [Resin-4]

[Formula 28]



[0066] The Isopar-proof nature was evaluated by the following trial about the photo conductor of each above-mentioned example and the example of a comparison.

[0067] The coating liquid obtained in the <Isopar-proof trial> example and the example of a comparison was used, the monolayer mold sensitization layer of 25 micrometers of thickness was produced on the aluminum vacuum evaporation sheet (125 degrees C of heat treatment conditions, 35 minutes), and the 5cmx5cm test piece was obtained. Next, the above-mentioned test piece was made immersed for one week at a dark place and 50 degrees C in a sealing system into 100g Isopar H. On the other hand, the forcible dissolution of a hole transportation agent and the electronic transportation agent was carried out into Isopar H by predetermined concentration, and the concentration-absorbance calibration curve in the peak wavelength of said hole transportation agent and an electronic transportation agent was produced by UV measurement. And UV measurement of Isopar H immersed in the test piece was performed, and the

elution volume was computed using said calibration curve from the absorbance in the peak wavelength of a hole transportation agent and an electronic transportation agent. The Isopar-proof nature of a photo conductor is so high that there are few elution volumes.

[0068] About the hole transportation agent elution volume,  $0.5 \times 10^{-3}$  to  $3 \text{ mol/l}$  thanl. was made good [  $3 \times 10^{-3}$  to  $3 \text{ or less mol/l}$  ] about good and an electronic transportation agent elution volume. About  $0.25 \times 10^{-3}$  to  $3 \text{ or less mol/l}$ , and especially an electronic transportation agent elution volume,  $2 \times 10^{-3}$  to  $3 \text{ mol/l}$  less thanl. is [ elution volume / hole transportation agent ] desirable.

[0069] After the appearance change on the front face of a photo conductor made Isopar H immersed for three weeks in 50 degrees C and a dark place and took out the above-mentioned test piece, it made Isopar H season naturally and observed the photo conductor front face by viewing.

[0070] The case where a cracking crack generated the case where O and some cracking cracks generate the case where there is no change in a sensitization layer front face, all over \*\* and a test piece was made into x. In addition, since the severe immersion test is estimating appearance change, even if said evaluation is \*\*, there is no problem on real use.

[0071] The above-mentioned evaluation test result was shown in Table 1.

[0072]

[Table 1]

	ホーロー組成 種類	ホーロー組成 含有量(重量%)	電中組成 種類(重量%)	電中組成(重量%)	電中組成(重量%)	電中組成(重量%)	電中組成(重量%)	電中組成(重量%)	電中組成(重量%)
	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類	含有量(重量%)	種類
実施例1	HTM-1	45	ETM-1	48.7	Resin-1	0.198	1.882	0	
実施例2	HTM-2	45	ETM-1	48.7	Resin-1	0.201	1.882	0	
実施例3	HTM-3	45	ETM-1	48.7	Resin-1	0.221	1.889	0	
実施例4	HTM-4	45	ETM-1	48.7	Resin-1	0.455	2.223	△	
実施例5	HTM-5	45	ETM-1	48.7	Resin-1	0.475	2.400	△	
実施例6	HTM-1	45	ETM-2	48.7	Resin-2	0.203	1.832	○	
実施例7	HTM-2	45	ETM-2	48.7	Resin-2	0.213	1.912	○	
実施例8	HTM-3	45	ETM-2	48.7	Resin-2	0.243	1.914	○	
実施例9	HTM-4	45	ETM-2	48.7	Resin-2	0.470	2.342	△	
実施例10	HTM-5	45	ETM-2	48.7	Resin-2	0.476	2.417	△	
実施例11	HTM-1	45	ETM-3	48.7	Resin-3	0.311	2.623	△	
実施例12	HTM-2	45	ETM-3	48.7	Resin-3	0.324	2.638	△	
実施例13	HTM-3	45	ETM-3	48.7	Resin-3	0.401	2.960	△	
実施例14	HTM-4	45	ETM-3	48.7	Resin-3	0.489	2.793	△	
実施例15	HTM-5	45	ETM-3	48.7	Resin-3	0.470	2.611	△	
実施例16	HTM-1	50	ETM-1	48.0	Resin-1	0.185	1.671	○	
実施例17	HTM-1	50	ETM-1	51.0	Resin-1	0.340	2.131	△	
実施例18	HTM-1	65	ETM-1	52.2	Resin-1	0.404	2.624	△	
実施例19	HTM-1	72	ETM-1	58.8	Resin-1	0.490	2.785	△	
比較例1	HTM-1	45	ETM-1	48.7	Resin-4	0.832	3.832	×	
比較例2	HTM-2	45	ETM-1	48.7	Resin-4	0.711	3.042	×	
比較例3	HTM-3	45	ETM-1	48.7	Resin-4	0.734	3.050	×	
比較例4	HTM-4	45	ETM-1	48.7	Resin-4	0.919	3.291	×	
比較例5	HTM-5	45	ETM-1	48.7	Resin-4	1.192	3.311	×	

[0073] From Table 1, it has the sensitization layer which consists of binder resin which contains a charge generating agent and a charge transportation agent at least on a conductive base. Said binder resin contains at least one sort in the dihydroxy compound shown by the general formula [1], [2], or [3] as a diol component. The electrophotography photo conductor containing the polyester resin which is a linear polymer substantially which contained at least the naphthalene dicarboxylic acid shown by the general formula [4] as an acid component. Even if you made it immersed into Isopar compared with the

example of a comparison, most exterior charge did not have the elution volume of a charge transportation agent few.

[0074] In combination (examples 1-3, 6-8) with the electronic transportation agent shown by the hole transportation agent especially shown by the general formula [5], and the general formula [6], the elution volume of the charge transportation agent to the inside of Isopar became min ( $0.25 \times 10^{-3}$  or less mol/l of hole transportation agent elution volumes,  $2 \times 10^{-3}$  or less mol/l of electronic transportation agent elution volumes), and the Isopar-proof nature was best.

[0075] Moreover, the relation between the charge transportation agent elution volume to the inside of Isopar and the solid content concentration of all the charge transportation agents to total-solids concentration was shown in drawing 1 (examples 1, 16-19). When the solid content concentration of all charge transportation agents exceeded 50wt(s)%, the charge transportation agent elution volume to the inside of Isopar increased.

[0076] Although it became clear from the above result that the class of binder resin, the class of charge transportation agent (a hole transportation agent, electronic transportation agent), and the content of a charge transportation agent do the big effect to the Isopar-proof nature of a photo conductor, the parameter with the largest effect was the class of binder resin according to claim 1.

[0077]

[Effect of the Invention] On a conductive base, it has the sensitization layer which consists of binder resin which contains a charge generating agent and a charge transportation agent at least. Said binder resin contains at least one sort in the dihydroxy compound shown by the general formula [1], [2], or [3] as a diol component. Contained at least the naphthalene dicarboxylic acid shown by the general formula [4] as an acid component. The electrophotography photoconductor containing the polyester resin which is a linear polymer substantially is able for the elution volume of a charge transportation agent not to have an exterior change very few, and to use it for the image formation equipment of a wet-developing method using the development solution of the Isopar system solvent.

[0078]

---

#### DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the relation between the charge transportation agent elution volume to the inside of Isopar, and the solid content concentration

of all the charge transportation agents to total-solids concentration.